

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-37142

⑬ Int. Cl.⁴
 C 08 J 7/04
 B 32 B 27/18
 // G 02 B 1/04
 1/10

識別記号

庁内整理番号

K-7446-4F
 Z-6762-4F
 7915-2H
 8106-2H

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月22日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 透明被覆層を有する成形体

⑯ 特 願 昭60-9247

⑰ 公 開 昭60-221702

⑱ 出 願 昭54(1979)11月14日

⑲ 昭60(1985)11月6日

⑳ 特 願 昭54-146485の分割

㉑ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 場内

㉒ 発 明 者 実 生 治 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 場内

㉓ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

審 査 官 松 井 佳 章

㉔ 参 考 文 献 特開 昭54-87735 (JP, A) 特開 昭54-87736 (JP, A)

特開 昭53-130732 (JP, A) 米国特許2601123 (US, A)

1

2

① 特許請求の範囲

1 透明被覆層を有する成形体において、透明な層は平均粒子径が1~300mμのAl、Ti、Zr、Sn、Sbから選ばれる1種以上の金属酸化物からなる微粒子状無機物を5~80重量%含有することを特徴とする透明被覆層を有する成形体。

2 成形体の透明度が下記式によって求められる曇価で80%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明被覆層を有する成形体。
 曇価 (%) = (拡散光線透過率 / 全光線透過率) × 100

3 透明な層が、有機ケイ素重合体を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明被覆層を有する成形体。

4 透明な層が、架橋構造を有する有機高分子化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明被覆層を有する成形体。

5 成形体の基材が、透明ガラスまたは透明プラスチックであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明被覆層を有する成形体。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高い屈折率を有する透明被覆層を有

する成形体に関する。

さらには、低い光線反射率と高い光線透過率とを有する表面硬度の高い成形体の製造に適した透明被覆層を有する成形体に関する。すなわちガラスやプラスチック等の成形体の表層部に好適な透明な被覆層を有する成形体に関する。

〔従来の技術〕

各種透明材料の光線反射率の低下ひいては光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射像による映像の不鮮明化の解消など、きわめて重要な問題であり、これまで多くの方法が提案されている。

その概要は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的薄層を基材の表面に形成することにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を実現しようとするものである。この際効果を大にするために異なる屈折率の薄い層の多層コートを行なったり、それぞれの薄層の厚みを、相当する光線の波長レベルに合わせてコントロールしたり、連続的に屈折率の異なるいわゆる不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらのうちで基材表面に単層の反射防止薄膜を形成する場合を例にとると、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成

分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対象となる光線の波長の1/4に調整することが望ましいといわれている。

このような光学的薄膜は、その形成プロセスによつて適用する基材については制限をうける。

これまで反射防止薄膜生成が最も広く適用されたのは透明材料のうちでも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄膜コーティング技術は、他の技術に適用するには極めて制限が多い。

上記技術について例示すると真空蒸着法、さらには付着性を向上するためのスパッタリング法、イオンビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術では近年透明材料のうちでもとくに眼鏡レンズ分野で伸長してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐すり傷性を改良するために高硬度被覆材料を有するプラスチック材料に適用するにあたっては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず、場合によってはプラスチック材料（基材）が分解、溶融、熱的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料（基材）とその表面にコーティングされる無機質との膨脹係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料（基材）の耐衝撃性および可撓性の著しい低下である。これは主として表層の無機物のクラック発生によるノッチ効果に起因すると考えられる。

すなわちこのことは、ガラス材料に対するプラスチック材料の優位性が損われることを示すものであり、重要な問題である。

また、従来、高屈折率を有する矯正レンズ等において、干渉縞による外観不良を有するといった問題点があった。

特開昭54-87735号公報、特開昭54-87736号公報、特開昭53-130732号公報では、シリカコロイ

ドからなる被覆層を形成する技術が開示されているが、屈折率に関しては、記載されていなかった。さらに、米国特許第2601123号明細書においても、無機粒子のみを被覆する技術が記載されているが、屈折率についての記載はないといった状態であった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らはこれらの問題点を解決して、高い屈折率と高い表面硬度とを有する透明被覆層を有する成形体を開発すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、干渉縞による外観不良を有するといった問題点のない、高い屈折率を有する透明被覆層を有する成形体を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は次の構成からなる。

「透明被覆層を有する成形体において、透明な層は平均粒子径が1～300 μ mのAl、Ti、Zr、Sn、Sbから選ばれる1種以上の金属酸化物からなる微粒子状無機物を5～80重量%含有することを特徴とする透明被覆層を有する成形体。」

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が約1～300 μ m、好ましくは約5～200 μ mのものである。

粒子径のあまり小さいものは作成が困難であり、コストが高くて実用的でなく、またあまり大きなものは一般に透明感が低下するので上記範囲内のものが主として用いられる。

これらの微粒子状無機物としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモンの微粒子状物から選ばれる1種以上が用いられる。透明性と表面硬度に優れ、さらに高い屈折率を与えるという点で特に好ましい。すなわち屈折率が高いと、高い屈折率を有する矯正レンズ等においてはコーティング被覆層に干渉縞による外観不良を発生させないからである。

また、これらの微粒子状無機物は単独のみならず2種以上の併用も可能である。さらには前記の酸化物にはケイ素などを含む混合酸化物であつてもよい。

微粒子状無機物は透明基材の少なくともその表

(3)

特公 昭 63-37142

5

層部に含有せしめられていることが必要である。基材の表層に硬度を与えて、耐磨耗性、耐すり傷性を向上することが前提となるからである。

表層部に無機物を含有せしめる手段としては、基材となる透明材料中にその成型工程で無機物を均一に分散させたり、表層部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被覆材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

- (a) 微粒子状無機物と他の基材（透明材料）とを加熱または室温下で溶剤その他の成分の存在あるいは非存在下で混ねりする方法。
- (b) 揮発性分散媒中で分散体（微粒子状無機物）と基質になる物質（以下ビヒクル成分という）とを混合した後、前記揮発性分散媒を蒸発させる方法。
- (c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後重合する方法などが用いられる。

上記のうちで被覆材料に関して本発明を適用する場合は、(b)項の方法が好ましい。この場合揮発性分散媒の蒸発によつて生成する塗膜が硬化することもある。

揮発性分散媒として用いられるものは、例えば水、炭化水素、塩素化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸類などを挙げることができる。

またこれらは単独のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、少なくとも 1μ 以下の表層部分に、5～80重量%、好ましくは10～70重量%である。5%未満では添加の効果が小さく、また80%を越える量ではクラックの発生、透明性の低下などの欠陥を生ずる。

無機物を透明材料中に分散させる方法として、上述のように直接基材（透明材料）中に分散させる方法、または被覆材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法（以下コーティング法という）のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

すなわち該基材に該当する微粒子状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散

6

できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることがない。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されているものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分は、とくに制限はないが、得られた微粒子状無機物を含有する透明被覆層の表面を更に活性化ガスで処理することによつて、反射防止薄膜を設けることを考慮すると、活性化ガス処理によつて部分的もしくはその全部が揮散、消滅することにより、前記無機物の微細空孔含有表面を形成するものであることが好ましい。通常は有機化合物および／または有機ケイ素化合物などの有機基を有する各種の元素を含有する化合物を使用することができ、とくにこれらの高分子化合物が有用である。これらの例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの共重合体（この中には他のビニルモノマとの共重合体も含む）、ポリアミド、ポリエステル（いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む）、各種アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む）、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、スチレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、繊維素系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR-39）を挙げることができる。

さらにこれらの樹脂は併用も可能であり、また適当な硬化剤を併用することにより得られるこれらの硬化物も使用することができる。

上記ビヒクル成分には、さらに可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませることができる。

本発明の透明被覆層を有する成形体は、下式によつて求められる曇価（パーセント）が80パーセント以下のものであることが好ましい。

$$\text{曇価 (\%)} = (\text{拡散光線透過率} / \text{全光線透過率}) \times 100$$

とくにプラスチック物品の表面硬度向上のため

(4)

特公 昭 63-37142

7

8

の被覆剤として用いられるケイ素系高分子化合物ないしはこれを含む高分子化合物との並存は、表面硬度の向上を与えるものとして効果的に使用することができる。

また本発明の透明被覆層を有する成形体は、無色のものでも染料等で着色されたものであつてもよい。

ケイ素系高分子被覆層を与える方法は種々提案されているが、下記の一般式を有する化合物群および/またはこれらの加水分解物からなる群からえられた化合物を硬化させて得られたものを用いる方法が特に有効である。

すなわち、一般式



からなる化合物であつて、ここで R^1 、 R^2 は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機量で $Si-C$ 結合によりケイ素と結合されているものであり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、 a および b は0、1、または2であり、 $a+b$ が1または2である。

これらの化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリプロポキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(β -グリシドキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピル

トリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシランなどトリアルコキシまたはトリアシルオキシシラン類およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化合物と併用できるものとして各種のテトラアルコキシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチルシリケート、 n -プロピルシリケート、イソプロピルシリケート、 n -ブチルシリケート、 sec -ブチルシリケートおよび $tert$ -ブチルシリケートなどがある。

またこれらの有機ケイ素化合物は触媒が存在しなくても硬化が可能であるが、さらに硬化を促進するために各種の硬化触媒を用いることが可能である。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種酸もしくは塩基、たとえば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜

硝酸、アルミン酸、炭酸の金属塩とくにアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが使用できる。当然のことながらこれと他の有機物質との併用が可能であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル系共重合体とくに水酸基を有するもの、例えば、ポリビニルアルコールなどが有用である。

さらにコーティング材として用いる場合にはコーティング作業を容易にするためのまたは保存状態を良好に保つための溶剤類および各種添加剤の使用が可能である。

基材としては何でも良いのであるが、透明性の観点からは、ガラス、透明プラスチック材料がとくに有効な結果を与える。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマ（CR-39）、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが好ましい。塗布方法、乾燥および／または硬化方法は通常コーティング分野で行なわれているものを適宜選択して行なう。

本発明においては、上記のようにして得られた微粒子状無機物を含有する透明被覆層の表面を、前述したように更に活性化ガスによつて処理し、反射防止薄膜を設けてもよい。さらには微粒子状無機物を含有する透明被覆層の上に無機物からなる単層または多層の反射防止膜を真空蒸着やスパッタリング方法で設けてもよい。

〔実施例〕

実施例1～4、比較例1

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応容器中にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン212.4gを仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液48.6gを徐々に滴下する。滴下終了後は冷却を中止することによりシラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物200gに表1に示す各種金属酸化物ゾルを添加し、さらに添加溶剤としてエチレングリコールヒドリンを100g加えた。なお、金属酸化物の添加量はシラン加水分解物

特公 昭 63-37142

の固形分100重量部に対する固形分重量である。

また、比較例として金属酸化物を添加しないものについても同様に行なつた。

実施例1のみはさらに溶媒としてジメチルホルムアミドを100g添加して塗料とした。

(3) 塗布および評価

前項塗料を用いて、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ（直径75mm、厚み2.1mm、CR-39プラノレンズ）に流し塗り法で塗布した。塗布したレンズは120℃の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。塗装されたレンズは以下に述べる方法で評価した。

(4) 硬度

#0000のスチールウールで塗面をこすり傷のつき具合を判定する。判定基準は、

A……まったく傷がつかない。

B……わずかに傷あとが認められる。

C……通常の有機プラスチックと同程度の全面すり傷あとがつく。

D……通常の有機プラスチックよりも激しくすり傷が認められる。

第 1 表

実施例番号	添加微粒子状無機物		硬度	全光線透過率 (%)
	種類	添加量		
1	TiO ₂	64.6	A	88.53
2	ZrO ₂	42.8	B	91.43
3	Al ₂ O ₃	54.8	A	91.62
4	ZrSiO ₄	58.4	B	91.67
比較例1	—	—	D	92.45

なお上記各実施例のコーティング層の無機微粒子の粒子径は下記のとおりであつた。またコーティング層の無機微粒子の存在量は第1表中の添加量と同じであつた。

平均粒子径 (nm)

実施例1 50

実施例2 7

実施例3 21

実施例4 10

実施例5

実施例2における無機微粒子をSb₂O₃ゾル（添

(6)

特公 昭 63-37142

11

加量100重量部)に変え、添加溶剤としてメタノールを使用し、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトナートを10重量部加える以外はすべて同様に行なつた。

得られたレンズは硬度がA、曇価は0.2%、全光線透過率は89.72%であつた。

また得られたレンズ表面の被覆層の Sb_2O_3 の平均粒子径は55 μ mであつた。

実施例 6

実施例 5 において、 Sb_2O_3 ゾルの添加量を変え、レンズのコーティング層に存在させる無機粒子量を第2表のとおり変化させ、レンズ基材をポリカーボネートに変えた以外は同様にして実験した。結果を第2表に示す。

なお第2表における干渉縞発生の有無は、背景を黒くした状態で蛍光灯の光をレンズ表面で反射させた時に、光の干渉による虹模様の発生を肉眼で観察し、判定を次のようにして行つたものである。

A；虹模様が認められない。

B；かすかに虹模様が認められる。

C；はつきりと虹模様が認められる。

また総合判定としては、実用上の有用性から以下のとおりで判定した。

A；実用上何等の問題がなく、高品位のレベルのもの。

B；実用可能レベルのもの。

C；実用性無し。

第 2 表

実験 番号	塗膜中における Sb_2O_3 存在量 (%)	評 価 結 果			
		硬度	外観	干渉 縞	総合 判定
1	3	A	良好	C	C
2	8	A	良好	B	B
3	30	A	良好	A	A

12

実験 番号	塗膜中における Sb_2O_3 存在量 (%)	評 価 結 果			
		硬度	外観	干渉 縞	総合 判定
4	50	A	良好	A	A
5	68	A	良好	A	A
6	85	C	悪い	A	C

注) 第2表中実験番号6ではコーティング層にクラックが発生して好ましいものは得られなかつた。

比較例 2

実施例 6 において、実験番号 4 の Sb_2O_3 ゾルをすべてコロイダルシリカ(粒径約22 μ mの SiO_2 を約34%含有するpH3.1の水性コロイド状シリカ)に代える以外はすべて同様に行なつた。得られたレンズは硬度A、外観良好であつたが、干渉縞発生がC以下と著しい虹模様が認められた。従つて、総合的に判定するとCであり、レンズとしては実用性のないものであつた。

〔発明の効果〕

本発明の透明被覆層を有する成形体は硬度が高く透明性が良好なうえ、コーティング層の干渉縞の欠点がなく、極めて高品位な成形物とすることができる。そして反射防止効果に優れ、レンズ等に適用すると、目の疲れがなく着用感に優れたものとすることができる。